

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-279185

(43)Date of publication of application : 22.10.1996

(51)Int.Cl. 611B 11/10
 611B 11/10
 611B 5/66
 611B 5/706

(21)Application number : 07-099946

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 31.03.1995

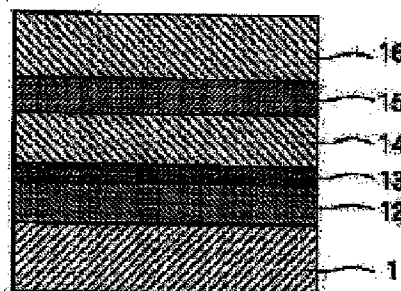
(72)Inventor : NOGUCHI KIYOSHI
 OIKE TARO

(54) MAGNETO-OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a magneto-optical recording medium having a recording layer having a large angle of Kerr rotation in a short wavelength region and a high squareness ratio of a Kerr loop, capable of making reproducing light incident through the substrate, having superior repetitive rewriting characteristics and capable of using a resin material as the substrate.

CONSTITUTION: This magneto-optical recording medium has dielectric layers 12, 14 and a recording layer 13 on the transparent substrate 1. The dielectric layers 12, 14 are layers of one or more among silicon nitride, aluminum nitride, zinc oxide, indium oxide and aluminum oxide. The compsn. of the recording layer 13 by atomic ratio is represented by the formula $(\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x)_{100-a-b}\text{M}_a\text{O}_b$ (where M is at least one among Al, Si, B, Zr, Hf, Ti, Y, Sc and La, $0.15 \leq x \leq 0.80$, $2 \leq a \leq 15$ and $5 \leq b \leq 25$). The recording layer 13 has granular grains and grain boundaries enclosing the grains.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3566779

[Date of registration] 18.06.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] On a transparence substrate, it has a dielectric layer and a recording layer in this order. A dielectric layer Silicon nitride, At least one sort of aluminimium nitride, a zinc oxide, indium oxide, and an aluminum oxide is included, and a recording layer is Co, Pt, and M (M). At least one sort and O of aluminum, Si, B, Zr, Hf, Ti, Y, Sc, and La are used as a principal component, and it is a formula about the atomic ratio in a principal component. $(Co_{1-x}Pt_x)$ When expressed with $100-a-b$ Ma Ob, $0.15 \leq x \leq 0.80$, $2 \leq a \leq 15$, the magneto-optic-recording medium that is $5 \leq b \leq 25$.

[Claim 2] On a transparence substrata, it has a dielectric layer and a recording layer in this order, and a recording layer is Co, Pt, and M (M). At least one sort and O of aluminum, Si, B, Zr, Hf, Ti, Y, Sc, and La are used as a principal component, and it is a formula about the atomic ratio in a principal component. $(Co_{1-x}Pt_x)$ When expressed with $100-a-b$ Ma Ob, The magneto-optic-recording medium which are $0.15 \leq x \leq 0.80$, $2 \leq a \leq 15$, and $5 \leq b \leq 25$, and consists of the grain boundaries where a recording layer surrounds grain-like a crystal grain child and each crystal grain child.

[Claim 3] The magneto-optic-recording medium of claims 1 or 2 whose remanence ratios of a recording layer are 0.95 or more.

[Claim 4] One magneto-optic-recording medium of claims 1-3 whose wavelength of playback light is 600nm or less.

[Claim 5] One magneto-optic-recording medium of claims 1-4 whose ratios which a recording layer is constituted from a crystal grain child and the grain boundary, and a crystal grain child occupies in a recording layer are more than 55 volume %.

[Claim 6] One magneto-optic-recording medium of claims 1-5 whose mean particle diameter of the crystal grain child of a recording layer a recording layer consists of a crystal grain child and the grain boundary, and is 50-200A.

[Claim 7] One magneto-optic-recording medium of claims 1-6 whose principal components of the grain boundary of a recording layer a recording layer consists of a crystal grain child and the grain boundary, and are the oxides of M.

[Claim 8] One magneto-optic-recording medium of claims 1-7 whose average width of face of the grain boundary of a recording layer a recording layer consists of a crystal grain child and the grain boundary, and is 10-30A.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a magneto-optic-recording medium.

[0002]

[Description of the Prior Art] The needs for various optical memory are increasing in recent years, and active researches and developments are made from the ability of a magneto-optic-recording medium to be rewritten in it. It is required for the record ingredient of a magneto-optic-recording medium that a car angle of rotation is large, that the remanence ratio of a car loop formation is large, that they are perpendicular magnetic anisotropy films, and that the Curie point should be 200-300 degrees C, and, generally rare earth-transition-metals amorphous alloy thin films, such as TbFeCo, are conventionally used for it. As a means to realize densification of a magneto-optic recording, short wavelength-ization of the laser used for the light source is considered, and record playback by semiconductor laser with a wavelength of 700nm or less is being realized. Moreover, the room temperature oscillation of the semiconductor laser of 400-500nm band is also checked. However, since TbFeCo currently used conventionally has the car angle of rotation as small as 0.2 degrees or less in a short wavelength region, an ingredient with the large car angle of rotation in a short wavelength region is desired.

[0003] As an ingredient with the large car angle of rotation in a short wavelength region, the Pt/Co multilayer attracts attention and the big car angle of rotation which is 0.25-0.4 degrees is reported. However, in a multilayer, about 1nm and Co thickness have Pt thickness dramatically as thin as about 0.2-0.5nm, and it is difficult to produce the multilayer of the same film configuration with sufficient repeatability. Moreover, a repeat rewriting property is mentioned to one of the technical problems for putting in practical use the magneto-optic disk which uses such a multilayer as record film. The magneto-optic disk using the rare earth-transition-metals alloy film by which current utilization is carried out is 106. The count of repeat rewriting more than a time is attained. However, a Pt/Co multilayer will be thermal influenced of the laser beam which will be irradiated if it rewrites repeatedly, and a vertical magnetic anisotropy will fall by diffusion by the interface of Pt layer and Co layer. Therefore, the count of rewriting is at most 104. It is reported that it is a time.

[0004] To such a Pt/Co multilayer, the Co25Pt75 alloy film is examined and it is reported (reference 1: J.Magn.Soc.Jpn., Vol.17, Supplement No.S1, p140 (1993)). The CoPt alloy film has a car angle of rotation more than a Pt/Co multilayer and an EQC, and since it moreover is not a multilayer, the count property of repeat rewriting is superior to the Pt/Co multilayer. However, by the CoPt alloy film, as shown in reference 1, if substrate temperature at the time of membrane formation is not made into 200 degrees C or more, an angle-of-elevation form ratio and high coercive force are not acquired. For this reason, there is a fault that macromolecule resin substrates, such as a polycarbonate, cannot be used.

[0005] There are the following proposals about the perpendicular magnetic anisotropy films which can be formed on the substrate of a room temperature.

[0006] the magnetic thin film which consists of Co, Pt, B, M (M -- one or more sorts of Ti, Zr, V, Cr, Nb, Mo, Ta, W, Fe, nickel, Si, aluminum, germanium, Ga, In, Sn, Pb, Sb, Bi, P, Se, C, Zn, Cu, Ag, Au, Ru, Pd, and Re), and O is indicated by JP,2-73510,A. In the example of this official report, the magnetic thin film is formed on a glass substrate.

[0007] In case the magnetic thin film which contains either [at least] B or MI (MI is one or more sorts of Ti, Zr, V, Cr, Nb, Mo, Ta, and W) in a CoPt system or a CoPtO system is formed on a substrate, preparing the substrate film which consists of a predetermined metal between a substrate and a magnetic thin film is proposed by JP,2-73511,A. In the example of this official report, the metal-substrate film of thickness 1500 Å is used.

[0008] The magnetic thin film containing Co, Pt, B, and O is indicated by JP,2-74012,A. In the example of this official report, the magnetic thin film is formed on a glass substrate.

[0009] The magnetic thin film containing Co, Pt, M (M is one or more sorts of Ti, Zr, V, Cr, Nb, Mo, Ta, and W), and O is indicated by JP,2-74013,A. In the example of this official report, the magnetic thin film is formed on a glass substrate.

[0010] The magnetic thin film indicated by each [these] official report turns into perpendicular magnetic anisotropy films, even when it forms on a substrate at a room temperature, but each of these magnetic thin films has bad square shape nature so that a M-H curve given [each] in an official report etc. may show.

When applying to a vertical-magnetic-recording medium, coercive force is important, but when applying to the magneto-optic-recording film, a remanence ratio is more important than coercive force. If the remanence ratio of the magneto-optic-recording film is low, high [C/N] will not be obtained.

[0011] J. Appl. Phys. and vol. — it is reported to 67 and 5175 (1990) (reference 2) that the CoPtBO film with a thickness of 20nm formed on Pt substrate layer with a thickness of 10nm turns into perpendicular magnetic anisotropy films of coercive force 1 kOe and a remanence ratio 1.0 and that the car angle of rotation in the wavelength of 780nm becomes 0.2 degrees.

[0012] However, when the substrate layer of a metal like Pt was prepared in 10nm or more thin thickness and playback light is applied to the recording layer of the magneto-optic-recording medium which carries out incidence from a substrate side, playback light is interrupted and the serious problem that a playback output is not obtained substantially arises. Although the configuration, then such a problem to which incidence of the light is carried out are not produced from a recording layer side, with this configuration, the medium driving gear of a device which the structure of a medium becomes complicated and is different from usual is needed. That is, if it is necessary to prepare the metal-substrate film, application to a magneto-optic-recording medium is not realistic.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In a short wavelength region, the object of this invention has a recording layer with the high remanence ratio of a car loop formation greatly [a car angle of rotation], and, moreover, is offering the magneto-optic-recording medium in which it is possible to carry out incidence of the playback light through a substrate, and the outstanding thing for which it has a rewriting property repeatedly and a resin ingredient's is used for a substrate is possible.

[0014]

[Means for Solving the Problem] Such an object is attained by one configuration of following the (1) - (8). On a transparence substrate, it has a dielectric layer and a recording layer in this order. A dielectric layer (1) Silicon nitride, At least one sort of aluminium nitride, a zinc oxide, indium oxide, and an aluminum oxide is included, and a recording layer is Co, Pt, and M (M). At least one sort and O of aluminum, Si, B, Zr, Hf, Ti, Y, Sc, and La are used as a principal component, and it is a formula about the atomic ratio in a principal component, $(Co_{1-x}Pt_x)$ When expressed with $100-a-b$ Ma Ob, $0.15 \leq x \leq 0.80$, $2 \leq a \leq 15$, the magneto-optic-recording medium that is $5 \leq b \leq 25$.

(2) On a transparence substrate, it has a dielectric layer and a recording layer in this order, and a recording layer is Co, Pt, and M (M). At least one sort and O of aluminum, Si, B, Zr, Hf, Ti, Y, Sc, and La are used as a principal component, and it is a formula about the atomic ratio in a principal component, $(Co_{1-x}Pt_x)$ When expressed with $100-a-b$ Ma Ob, The magneto-optic-recording medium which are $0.15 \leq x \leq 0.80$, $2 \leq a \leq 15$, and $5 \leq b \leq 25$, and consists of the grain boundaries where a recording layer surrounds grain-like a crystal grain child and each crystal grain child.

(3) The above (1) or (2) magneto-optic-recording media whose remanence ratio of a recording layer is 0.95 or more.

(4) One magneto-optic-recording medium of above-mentioned (1) - (3) whose wavelength of playback light is 600nm or less.

(5) One magneto-optic-recording medium of above-mentioned (1) - (4) whose ratios which a recording layer is constituted from a crystal grain child and the grain boundary, and a crystal grain child occupies in a recording layer are more than 55 volume %.

(6) One magneto-optic-recording medium of above-mentioned (1) - (5) whose mean particle diameter of the crystal grain child of a recording layer a recording layer consists of a crystal grain child and the grain boundary, and is 50-200Å.

(7) One magneto-optic-recording medium of above-mentioned (1) - (6) whose principal components of the grain boundary of a recording layer a recording layer consists of a crystal grain child and the grain boundary, and are the oxides of M.

(8) One magneto-optic-recording medium of above-mentioned (1) - (7) whose average width of face of the grain boundary of a recording layer a recording layer consists of a crystal grain child and the grain boundary, and is 10-30Å.

[0015]

[Function and Effect] As described above, it is known by knowing becoming the alloy which added B etc. to CoPt with perpendicular magnetic anisotropy films by adding oxygen further, and preparing a metal-substrate layer that a vertical magnetic anisotropy will improve.

[0016] Crystalline-structure structure becomes pillar-shaped and it is being thought of for an anisotropy to arise to a film surface perpendicular direction according to the size effect to become perpendicular magnetic anisotropy films by oxygenation. The columnar structure of perpendicular magnetic anisotropy films is reported by the above-mentioned reference 2. What is necessary is just to make it ideally the single domain structure of the membranous demagnetization factor $N = 1$ in perpendicular magnetic anisotropy films, in order to improve the square shape nature of a vertical magnetization curve. Therefore, if each crystal grain child's magnetic association is cut off and it is made for flux reversal to produce it like the isolated single domain particle, vertical coercive force will serve as max and the square shape nature of a magnetization curve will become good. However, when a columnar structure is made to arrange a crystal grain child as mentioned

above, if the columnar crystal has grown to be homogeneity to the film surface perpendicular direction, it is satisfactory, but since the columnar crystal which surely inclines from a film surface perpendicular direction, and grows aslant is made, when it has a large area like the recording layer of a magneto-optic-recording medium, a problem arises in homogeneity, and there is a problem that the bad part of the square shape nature of a car loop formation will be made.

[0017] On the other hand, the element M with big compatibility with oxygen is added into a CoPt alloy with a big car angle of rotation, and thereby, you make it the shape of a grain which uses an M acid ghost as a principal component surrounded with the grain boundary phase in crystal grain, and make it isolated in this invention by being clear and forming the grain boundary where width of face is wide. For this reason, the CoPt alloy magnetism microcrystal of the face-centered-cubic (fcc) structure of having orientation (111) distributes to high density, and the very good recording layer of the square shape nature which each crystal grain child serves like a single domain particle is realized. Moreover, since there is little magnetic heterogeneity produced by turbulence of the crystal orientation of a columnar crystal like [in the case of a columnar structure] or an array, uniform magnetic properties are acquired covering a large area.

[0018] And this recording layer has a large car angle of rotation in a short wavelength region. Since saturation magnetization will generally become low if the content of an alloying element M and oxygen increases, in connection with it, a car angle of rotation becomes small. However, in this invention, while controlling the organization of a recording layer, 600nm or less of new effectiveness that reduction of the car angle of rotation in a 400-600nm short wavelength region can be suppressed especially very small is acquired by making the addition of M or oxygen into predetermined within the limits. For this reason, even when the playback light of the short wavelength corresponding to high density record is used, high [C/N] is conjointly obtained with the above-mentioned angle-of-elevation form ratio.

[0019] Moreover, since the stacking tendency (111) of the crystal grain child of a recording layer becomes still better by forming a recording layer on the above-mentioned predetermined dielectric layer, a vertical magnetic anisotropy becomes large. Since the above-mentioned predetermined dielectric layer penetrates light, it is applicable to the usual magneto-optic-recording medium in which a laser beam carries out incidence through a substrate. Moreover, the enhancing effectiveness by the multiple echo is also acquired by this dielectric layer.

[0020] Moreover, in this invention, since it is not necessary to heat a substrate on the occasion of the record stratification, it is cheap and the easy resin substrate of handling can be used.

[0021] Moreover, since it is not a multilayer, this recording layer is 106. The repeat rewriting property more than a time is acquired.

[0022]

[Elements of the Invention] Hereafter, the concrete configuration of this invention is explained to a detail.

[0023] The example of a configuration of the magneto-optic-recording medium of this invention is shown in drawing 1. This magneto-optic-recording medium has the first dielectric layer 12, a recording layer 13, the second dielectric layer 14, a reflecting layer 15, and a protective layer 16 in this order on the transparent substrate 1.

[0024] A recording layer uses Co, Pt, M (M is at least one sort of aluminum, Si, B, Zr, Hf, Ti, Y, Sc, and La), and O as a principal component. And the atomic ratio in a principal component is a formula. ($\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$) It is expressed with $100-a-b \text{ Ma Ob}$. In the above-mentioned formula, it is $0.15 \leq x \leq 0.80$, $2 \leq a \leq 15$, and $5 \leq b \leq 25$, and is $0.4 \leq x \leq 0.6$, $5 \leq a \leq 10$, and $10 \leq b \leq 20$ preferably. If x is too small, the square shape nature of a car loop formation will worsen, if too large, a car angle of rotation will become small, and high coercive force is not acquired. If a is too small, a car angle of rotation will become small and high coercive force will not be acquired, either. If a is too large, high coercive force will not be acquired. If b is too small, high coercive force will not be acquired but the square shape nature of a car loop formation will also worsen. If b is too large, the car angle of rotation in a short wavelength region will become remarkably small. In addition, the presentation of a recording layer can be measured by EPMA etc.

[0025] Into a recording layer, M oxidizes selectively and forms an oxide phase. As M, at least one sort of aluminum, Si, B, Zr, Hf, and Ti is desirable, and at least one sort of aluminum and Si which are especially easy to oxidize selectively is desirable.

[0026] As for a recording layer, it is desirable to consist of the grain boundaries which surround grain-like a crystal grain child and each crystal grain child. That is, it is desirable that a recording layer is not columnar crystal structure. in this description, it is surrounded by the grain boundary over the perimeter with the grain-like crystal grain child — the crystal grain child of the method configuration of ** is meant mostly. As for the average of major axis/minor axis of a crystal grain child, it is desirable that it is 1-2.

[0027] A grain-like crystal grain child is a magnetic phase which uses Co and Pt as a principal component, and has the fcc structure of orientation (111). The grain-like crystal grain child may consist of only Co and Pt substantially, and M and O may be dissolving further.

[0028] Although the grain boundary which encloses a grain-like crystal grain child uses M and O as a principal component and the oxide phase of M is a subject, other elements, for example, Co, may be contained and it is thought that it exists as an oxide of Co in this case. the oxide 2O_3 with the usually most stable oxide of the grain boundary, for example, aluminum, SiO_2 etc. — ***** — although it exists, you may be deflecting from such stoichiometric composition. In addition, since the oxide phase of the grain boundary exists as a very detailed crystal phase near an amorphous state, it is difficult to detect in the usual X diffraction.

[0029] a grain-like crystal grain child's mean particle diameter — desirable — 50–200Å — they are 50–150Å more preferably. If mean particle diameter is too small, superparamagnetism-behavior will become strong and coercive force will become low. Since flux reversal like a single domain particle stops arising when mean particle diameter is too large, coercive force becomes low and the square shape nature of a car loop formation also worsens. In addition, a grain-like crystal grain child's mean particle diameter measures the CoPt (111) full width at half maximum in an X diffraction, and asks for it from the formula of SHIERA.

[0030] the average width of face of the grain boundary — desirable — 10–30Å — they are 15–25Å more preferably. Since it becomes impossible to fully cut off magnetic association between grain-like crystal grain children when average width of face is too small, coercive force becomes low and the square shape nature of a car loop formation also worsens. Since the rate of a volume ratio of the crystal grain child of the shape of a grain which is a magnetic phase becomes low although the square shape nature of a car loop formation is good when average width of face is too large, a car angle of rotation will become very small. In addition, it asks for the average width of face of the grain boundary using a transmission electron microscope. The minimum distance between the crystal grain children of the shape of an adjacent grain is specifically measured, and it asks for the average of measured value. As for the number of measured value used for average calculation, carrying out to 50 or more is desirable.

[0031] The ratio which a grain-like crystal grain child occupies in a recording layer is more than 65 volume % more preferably more than 55 volume %. If the ratio of the crystal grain child of the shape of a grain which is a magnetic phase is too low, a car angle of rotation will become remarkably small. It asks for a grain-like crystal grain child's ratio using a transmission electron microscope.

[0032] 10–200nm of record layer thickness is 10–50nm more preferably. Since the inclination which does not serve as continuation film but serves as island-shape structure arises when a recording layer is too thin, a car angle of rotation will become small. On the other hand, when too thick, the inclination for the remanence ratio of a car loop formation to fall is shown.

[0033] The property of a recording layer is as follows. As a remanence ratio, 0.95 or more are obtained easily and it can also set to 1.0. Moreover, as coercive force, more than 1.0 kOe is obtained easily and it can also consider as the value which also attains to 2 kOe more than 1.5 kOe. Moreover, the wavelength of 600nm or less, considering as 0.30 degrees or more is easy, and the car angle of rotation in a 400–600nm short wavelength region can also usually be especially made into the value which also amounts to 0.35 degrees or more and 0.5 degrees.

[0034] Although it is desirable to use various gaseous-phase methods, such as vacuum deposition, a spatter, the ion plating method, and a CVD method, for formation of a recording layer, it is desirable to use especially a spatter.

[0035] When using a spatter, the target which consists of a sintered compact containing Co, Pt, and an M acid ghost may be used, and a spatter may be simultaneously performed using a CoPt alloy target and an M acid ghost target. Moreover, a CoPtM alloy target, a CoPt alloy target +M target, etc. are used, and it is Ar–O₂. A reactant spatter may be performed in a mixed-gas ambient atmosphere. As for division-ratio O₂/(Ar+O₂) in a reactant spatter, it is desirable to consider as 0.2 – 2.5 volume % extent. In the case of RF spatter, a spatter pressure is usually 1x10⁻² – 5x10⁻²Torr preferably 5x10⁻³ to 5x10⁻² Torr. It is because the one where a spatter pressure is higher can make a crystal grain child small. What is necessary is just to let a spatter pressure be 1.5x10⁻³ – 4x10⁻³Torr extent in an ion beam spatter, since spatter particle energy is higher than the usual spatter and a crystal grain child tends to become small. What is necessary is just to determine other various conditions in a spatter suitably according to the class of spatter method.

[0036] The usual resin substrate can be used for the substrate of the magneto-optic-recording medium of this invention, and a heat-resistant low cheap polycarbonate substrate can also be used for it. Although it is necessary to use the substrate of expensive heat resistant resin when the substrate temperature exceeding 200 degrees C is needed at the time of the record stratification, in this invention, at the time of the record stratification, a substrate may not be heated but a substrate may usually be cooled with water cooling etc. In this invention, when a recording layer is formed on the substrate of the temperature exceeding 200 degrees C, a crystal grain child will grow and coercive force will become low. Moreover, since a medium noise becomes high, C/N will become low.

[0037] Since record light and playback light are irradiated through a substrate, a substrate consists of transparence construction material, such as resin and glass, but in this invention, as mentioned above, a polycarbonate substrate can be used. On the surface of the substrate, the pit which shows the groove for tracking signal detection, the address, etc. is formed beforehand.

[0038] The first dielectric layer and the second dielectric layer consist of dielectric matter which consists of various oxides, carbide, a nitride, sulfides, or such mixture (LaSiON etc.). For the improvement in C/N, and the improvement in dependability of a recording layer Although both are prepared desirable at least on the other hand more preferably this invention — Si₃N₄ etc. — zinc oxides, such as aluminium nitride, such as silicon nitride and AlN, and ZnO, and In₂O₃ etc. — indium oxide and aluminum 2O₃ etc. — especially the thing to establish for the first dielectric layer containing at least one sort of an aluminum oxide is desirable. In addition, a zinc oxide (ZnO) is a hexagonal system crystal, indium oxide (In₂O₃) is a cubic crystal, and others are [among these] amorphous [the zinc oxide]. By forming the above-mentioned recording layer on such first dielectric layer, the stacking tendency (111) of a recording layer becomes still better. That is, the big recording

layer of a vertical magnetic anisotropy is realized, without preparing a metal-substrate layer like the above-mentioned conventional CoPtBO film. For this reason, a signal can be read even if it carries out incidence of the playback light through a substrate. And since an apparent car angle of rotation can be enlarged using the enhancing effectiveness by the multiple echo, it is possible to obtain a big playback output. Although especially the first dielectric layer thickness is not limited, it is desirable to be referred to as 5nm or more for the improvement in a crystal stacking tendency of a recording layer, and in order to use the enhancing effectiveness, it is desirable to be referred to as about 20-200nm. The concrete thickness of the first dielectric layer should just determine that the optimal enhancing effectiveness is acquired in consideration of an optical constant, thickness, etc. of each class which constitute a medium. In addition, as for the second dielectric layer thickness, it is desirable that it is about 10-100nm. As for each dielectric layer, being formed by gaseous-phase methods, such as a spatter, is desirable.

[0039] A reflecting layer is prepared for the improvement in C/N. As for the construction material which constitutes a reflecting layer, it is desirable that they are metals, such as Au, Ag, Pt, aluminum, Ti, Cr, nickel, and Co, an alloy containing these, or a compound containing these. As for a reflecting layer, forming by gaseous-phase methods, such as a spatter, is desirable. As for the thickness of a reflecting layer, it is desirable to be referred to as about 30-200nm.

[0040] A protective layer is a resin layer prepared for protection of the cascade screen to a reflecting layer. Although especially the resin that constitutes a protective layer is not limited, it is desirable that it is the hardened material of a radiation-curing mold compound. What has an acrylic radical as a radiation-curing mold compound is desirable, and it is desirable to harden the paint film containing this, a photopolymerization sensitizer, or an initiator with ultraviolet rays or an electron ray, and to make it into a protective layer. protection layer thickness — usually — 1-30 micrometers desirable — 2-20 micrometers it is .

[0041]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is shown and this invention is further explained to a detail.

[0042] <Example 1> plural high frequency magnetron sputtering equipment is used, and it is Si3 N4 with a diameter [of 4 inches], and a thickness of 5mm. The spatter of the sintering target was carried out on the following conditions, and the dielectric layer with a thickness of 100nm was formed on the Corning 7059 glass substrate which carried out water cooling.

[0043] dielectric layer spatter condition ultimate-pressure force : 7×10^{-7} Torr sputtering gas : — Ar-10 volume %N2 spatter pressure : — 1×10^{-2} Torr charge power : 2.4 W/cm2 membrane-formation rate : 10 nm/min [0044] Then, continuously, on the Co55Pt45 (atomic %) alloy target with a diameter [of 4 inches], and a thickness of 3mm, the spatter of the multicomponent target which has arranged aluminum chip of 5mm angle with sufficient symmetric property was carried out on the following conditions, and the recording layer with a thickness of 30nm was formed. On the occasion of the spatter, aluminum content in a recording layer was controlled by changing the number of aluminum chips. Moreover, O2 in sputtering gas The oxygen content in a recording layer was controlled by changing a ratio. In addition, as for the substrate, water cooling was continued also at this time.

[0045] recording layer spatter condition sputtering gas : — Ar-0.1 volume %O2 - Ar-2.5 volume %O2 spatter pressure : — 3×10^{-2} Torr charge power : 4.0 W/cm2 membrane-formation rate : 10 nm/min [0046] Thus, the following measurement and assessment were performed about the formed recording layer. A result is shown in a table 1.

[0047] It measured with the recording layer presentation EPMA. However, the sample for presentation measurement is 1 micrometer in thickness at the above-mentioned conditions, without preparing a dielectric layer. Only a recording layer is formed.

[0048] Using the Kerr effect measuring device by remanence ratio (θ_{kr}/θ_{ks}) Jasco Corp. of vertical coercive force (H_c^{**}), a car angle of rotation (θ_{etk}), and a car loop formation, the car loop formation in maximum magnetic field 5 kOe and the wavelength of 400nm was measured, and it asked after this.

[0049] It asked from the CoPt (111) full width at half maximum using a crystal grain child's mean-particle-diameter (D) X-ray diffraction method.

[0050] It asked using a crystal grain child's rate of a volume ratio and grain boundary thickness transmission electron microscope.

[0051]

[A table 1]

表 1 (M=A1、窒化ケイ素誘電体層)

サンプル No.	誘電体 層厚さ (nm)	記録層 厚さ (nm)	記録層組成 (原子比)			$H_c \perp$ (kOe)	θ_k (deg)	θ_{kr} / θ_{ks}	D (Å)	結晶粒子 比率 (体積%)	結晶粒界 平均幅 (Å)
			(Co _{1-x} Pt _x) _{100-a-b} M _a O _b	x	a b						
101	100	30		0.43	5 23	1.4	0.39	1.0	140	75	25
102	100	30		0.43	8 15	1.4	0.41	1.0	130	80	20
103	100	30		0.43	12 7	1.6	0.38	1.0	70	70	15

104 (比較)	100	30	0.43	18*	7	0.6	0.33	1.0	70	70	15
105 (比較)	100	30	0.43	11	3*	0.3	0.37	0.6	250	95	5
106 (比較)	100	30	0.43	1*	10	0.9	0.28	0.8	250	85	20

*)本発明範囲外

[0052] As shown in a table 1, Hc is high, thetak is large and the square shape nature of a car loop formation is also good at sample No.101-103 of this invention. On the other hand, although the square shape nature of a car loop formation is good, Hc is low at sample No.104 by which M content exceeds this invention range. Since the grain boundary average width of face of sample No.104 is 15 Å, magnetic association between crystal grain children is fully cut off. However, by sample No.104, since the ratio of M to oxygen is high, it is thought that many M atoms in a crystal grain child which were not combined with oxygen dissolved, a crystal grain child's magnetic properties worsened, and Hc became low by this. In sample No.105, since grain boundary average width of face becomes small since there is little oxygen, and magnetic association between crystal grain children exists, the square shape nature of a car loop formation has become [Hc] low bad. By sample No.106, it is thought that the oxide of Co also deposited [M] in the grain boundary since it was few, a magnetic crystal grain child's presentation became Pt Rich, thetak became small and Hc also became low by this.

[0053] In addition, with the sample shown in a table 1, the averages of major axis/minor axis of a crystal grain child were 1-1.5.

[0054] thetak in the wavelength of 400-600nm of sample No.101 was measured by maximum magnetic field 15 kOe using the Kerr effect measuring device by Jasco Corp. Same measurement was performed also with the recording layer which does not contain the oxygen which carried out the spatter, and which was formed in the pure Ar ambient atmosphere for the comparison. The following result was obtained when asked for the ratio of thetak of sample No.101 to the recording layer which does not contain oxygen in each wavelength.

[0055]

Wavelength (nm) thetak (%) 400 94450 95500 90550 80600 67 [0056] This result shows that lowering by 400-500nm whose lowering of thetak by oxygenation is the wavelength bands of the blue laser which is probably understood are very small in a short wavelength region, and will be realized especially in the future is hardly seen in sample No.101. In addition, the recording layer which carried out the spatter and which was formed in the pure Ar ambient atmosphere did not become perpendicular magnetic anisotropy films.

[0057] Coercive force was measured with the recording layer sample formed like sample No.102 about sample No.102 except having not prepared a dielectric layer. Consequently, by forming a recording layer on a silicon nitride dielectric layer showed that Hc and square shape nature became high. Moreover, when crystalline assessment was performed according to the X diffraction about both samples, it turned out that the way of sample No.102 has the large reinforcement of a CoPt (111) peak, and crystallinity is good. It is thought that the improvement in Hc and square shape nature is based on crystalline improvement. In addition, the equivalent result was obtained even when a dielectric layer was constituted from aluminium nitride, a zinc oxide, indium oxide, or an aluminum oxide.

[0058] The dielectric layer with a thickness of 60nm was formed using <example 2> plural high frequency magnetron sputtering equipment on the Corning 7059 glass substrate which carried out the spatter of the AlN sintering target with a diameter [of 4 inches], and a thickness of 5mm, and carried out water cooling on the following conditions.

[0059] dielectric layer spatter condition ultimate-pressure force : 7x10⁻⁷Torr sputtering gas : — Ar-10 volume %N₂ spatter pressure : — 1x10⁻²Torr charge power : 2.4 W/cm² membrane-formation rate : 15 nm/min [0060] Then, continuously, on the CoPt alloy target with a diameter [of 4 inches], and a thickness of 3mm, the spatter of the multicomponent target which has arranged Si chip of 5mm angle with sufficient symmetric property was carried out on the following conditions, and the recording layer with a thickness of 30nm was formed. As a CoPt alloy target, three sorts, Co50Pt50 (atomic %), Co15Pt85 (atomic %), and Co90Pt10 (atomic %), were used. On the occasion of the spatter, Si content in a recording layer was controlled by changing the number of Si chips. Moreover, O₂ in sputtering gas The oxygen content in a recording layer was controlled by changing a ratio. In addition, as for the substrate, water cooling was continued also at this time.

[0061] recording layer spatter condition sputtering gas : — Ar-0.2 volume %O₂ - Ar-3.0 volume %O₂ spatter pressure : — 3x10⁻²Torr charge power : 4.0 W/cm² membrane-formation rate : 18 nm/min [0062] Thus, about the formed recording layer, the same measurement and assessment as an example 1 were performed. A result is shown in a table 2.

[0063]

[A table 2]

表 2 (M=Si、窒化アルミニウム誘電体層)

サンプル No.	誘電体 層厚さ (nm)	記録層 厚さ (nm)	記録層組成 (原子比)			Hc.i (kOe)	θ_k (deg)	θ_{kr} / θ_{ks}	D (Å)	結晶粒子 比率 (体積%)	結晶粒界 平均幅 (Å)
			(Co _{1-x} Pt _x) _{100-a} M _a O _b	x	a b						
201	60	30		0.49	2 5	1.2	0.40	1.0	200	95	10
202	60	30		0.49	6 10	1.8	0.40	1.0	100	65	25
203	60	30		0.49	8 22	1.8	0.39	1.0	80	60	25
204 (比較)	60	30		0.49	8 30*	0.8	0.20	1.0	40	40	35
205 (比較)	60	30		0.83*	8 7	0.9	0.14	1.0	100	70	20
206 (比較)	60	30		0.09*	7 7	1.0	0.38	0.5	100	70	20

*)本発明範囲外

[0064] As shown in a table 2, Hc is high, thetak is large and the square shape nature of a car loop formation is also good at sample No.201-203 of this invention. On the other hand, although the square shape nature of a car loop formation is good, Hc is low and thetak is small at sample No.204 by which an oxygen content exceeds this invention range. Since the thing with low Hc has the small diameter of crystal grain, small one has [thetak] the average width of face of the grain boundary as large as 35 Å, and a crystal grain child's ratio is considered to be 40 volume % because it is low. Since the ratio of the oxygen to M is high, by sample No.204, the oxygen which was not combined with M combines with Co, and deposits in the grain boundary, and it is thought that Co concentration in a crystal grain child decreased by this, and it is thought by them that oxygen is dissolving also in a crystal grain child. In sample No.205, since there is too much Pt, Hc becomes low and thetak is small. In sample No.206, since there is too little Pt, the square shape nature of a car loop formation is getting worse.

[0065] In addition, with the sample shown in a table 2, the averages of major axis/minor axis of a crystal grain child were 1-1.5.

[0066] On the polycarbonate substrate with a diameter [in which the groove for <example 3> tracking signal detection was formed] of 130mm, the first dielectric layer with a thickness of 60nm, a recording layer with a thickness of 20nm, the second dielectric layer with a thickness of 70nm, and a reflecting layer with a thickness of 50nm were formed in this order, and the magneto-optic disk was obtained. The recording layer was formed like sample No.103 of an example 1, the first dielectric layer and the second dielectric layer were formed like the dielectric layer of an example 1, and the reflecting layer was formed by the spatter of aluminum. It is 0.64 micrometers when the record reproducing characteristics of this magneto-optic disk were investigated using Ar laser with a wavelength of 488nm. It is 45 dB in pit length. Good C/N to say was obtained.

[0067] The effectiveness of this invention is clear from the result of the above example.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the mimetic diagram showing the cross-section structure of a magneto-optic-recording medium.

[Description of Notations]

- 1 Substrate
- 12 First Dielectric Layer
- 13 Recording Layer
- 14 Second Dielectric Layer
- 15 Reflecting Layer
- 16 Protective Layer

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-279195

(43) 公開日 平成8年(1996)10月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 11/10	5 0 1	9075-5D	G 1 1 B 11/10	5 0 1 Z
	5 2 1	9075-5D		5 2 1 C
5/66			5/66	
5/706			5/706	

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全9頁)

(21) 出願番号 特願平7-89946

(22) 出願日 平成7年(1995)3月31日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋一丁目13番1号

(72) 発明者 野口 潔

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 大池 太郎

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

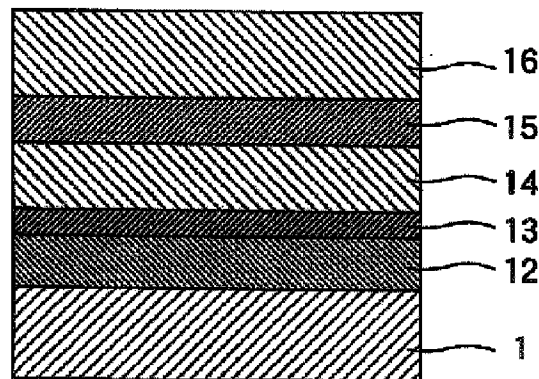
(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 光磁気記録媒体

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 短波長域においてカー回転角が大きく、かつカーループの角形比が高い記録層を有し、しかも、基板を通して再生光を入射させることが可能であり、また、優れた繰り返し書き換え特性を有し、基板に樹脂材料を用いることが可能な光磁気記録媒体を提供する。

【構成】 透明基板上に誘電体層および記録層を有する光磁気記録媒体であり、誘電体層が窒化ケイ素、窒化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化アルミニウムの1種以上であり、記録層の原子比組成が式 $(Co_{1-x}Pt_x)_{100-a-b}M_aO_b$ (Mは、Al、Si、B、Zr、Hf、Ti、Y、ScおよびLaの少なくとも1種、 $0.15 \leq x \leq 0.80$ 、 $2 \leq a \leq 15$ 、 $5 \leq b \leq 25$) で表わされる。記録層は、粒状の結晶粒子と、各結晶粒子を包囲する結晶粒界とを有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に、誘電体層および記録層をこの順で有し、誘電体層が窒化ケイ素、窒化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化インジウムおよび酸化アルミニウムの少なくとも1種を含み、記録層がCo、Pt、M（Mは、Al、Si、B、Zr、Hf、Ti、Y、ScおよびLaの少なくとも1種）およびOを主成分とし、主成分中の原子比を

$$\text{式 } (\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x)_{100-y}\text{ M}_z\text{O}_y$$

で表わしたとき、

$$0.15 \leq x \leq 0.80、$$

$$2 \leq a \leq 15、$$

$$5 \leq b \leq 25$$

である光磁気記録媒体。

【請求項2】 透明基板上に、誘電体層および記録層をこの順で有し、記録層がCo、Pt、M（Mは、Al、Si、B、Zr、Hf、Ti、Y、ScおよびLaの少なくとも1種）およびOを主成分とし、主成分中の原子比を

$$\text{式 } (\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x)_{100-y}\text{ M}_z\text{O}_y$$

で表わしたとき、

$$0.15 \leq x \leq 0.80、$$

$$2 \leq a \leq 15、$$

$$5 \leq b \leq 25$$

であり、記録層が、粒状の結晶粒子と、各結晶粒子を包囲する結晶粒界とから構成されている光磁気記録媒体。

【請求項3】 記録層の角形比が0.95以上である請求項1または2の光磁気記録媒体。

【請求項4】 再生光の波長が600nm以下である請求項1～3のいずれかの光磁気記録媒体。

【請求項5】 記録層が結晶粒子と結晶粒界とから構成され、記録層中において結晶粒子の占める比率が55体積%以上である請求項1～4のいずれかの光磁気記録媒体。

【請求項6】 記録層が結晶粒子と結晶粒界とから構成され、記録層の結晶粒子の平均粒径が50～200Åである請求項1～5のいずれかの光磁気記録媒体。

【請求項7】 記録層が結晶粒子と結晶粒界とから構成され、記録層の結晶粒界の主成分がMの酸化物である請求項1～6のいずれかの光磁気記録媒体。

【請求項8】 記録層が結晶粒子と結晶粒界とから構成され、記録層の結晶粒界の平均幅が10～30Åである請求項1～7のいずれかの光磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、様々な光メモリへのニーズが高まっており、その中で光磁気記録媒体は書き換え可能なこ

とから活発な研究開発がなされている。光磁気記録媒体の記録材料には、カー回転角が大きいこと、カーループの角形比が大きいこと、垂直磁化膜であること、キュリ一点が200～300℃であることが要求され、従来、TbFeCoなどの希土類-遷移金属アモルファス合金薄膜が一般に使用されている。光磁気記録の高密度化を実現する手段として、光源に使用するレーザーの短波長化が検討され、波長700nm以下の半導体レーザーによる記録再生が実現されつつある。また、400～500nm帯の半導体レーザーの室温発振も確認されている。しかしながら、従来使用されているTbFeCo等は短波長域でのカー回転角が0.2°以下と小さいため、短波長域でのカー回転角が大きい材料が望まれている。

【0003】 短波長域でのカー回転角が大きい材料として、Pt/Co多層膜が注目されており、0.25～0.4°の大きなカー回転角が報告されている。しかし、多層膜ではPt層厚が1nm程度、Co層厚が0.2～0.5nm程度と非常に薄く、再現性よく同じ膜構成の多層膜を作製するのが困難である。また、このような多層膜を記録膜とする光磁気ディスクを実用化するための課題のひとつに、繰り返し書き換え特性が挙げられる。現在実用化されている希土類-遷移金属合金膜を用いた光磁気ディスクは、10⁶回以上の繰り返し書き換え回数を達成している。しかし、Pt/Co多層膜は、何度も書き換えを行うと照射するレーザー光の熱的影響を受け、Pt層とCo層との界面での拡散により垂直磁気異方性が低下してしまう。そのため、書き換え回数は、せいぜい10⁴回であると報告されている。

【0004】 このようなPt/Co多層膜に対し、Co₉₅Pt₅合金膜が検討され、報告されている（文献1：J. Magn. Soc. Jpn., Vol. 17, Supplement No. S1, p140 (1993)）。CoPt合金膜はPt/Co多層膜と同等以上のカー回転角を有し、しかも多層膜でないため、繰り返し書き換え回数特性はPt/Co多層膜より優れている。しかしながら、文献1に示されるように、CoPt合金膜では成膜時の基板温度を200℃以上にしなければ、高角形比および高保磁力が得られない。このため、ポリカーボネート等の高分子樹脂基板を用いることはできないという欠点がある。

【0005】 室温の基板上に形成可能な垂直磁化膜については、以下のような提案がある。

【0006】 特開平2-73510号公報には、Co、Pt、B、M（Mは、Ti、Zr、V、Cr、Nb、Mo、Ta、W、Fe、Ni、Si、Al、Ge、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Bi、P、Se、C、Zn、Cu、Ag、Au、Ru、Pd、Reの1種以上）およびOからなる磁性薄膜が記載されている。同公報の実施例では、磁性薄膜をガラス基板上に形成している。

【0007】 特開平2-73511号公報には、CoP

10

20

30

40

50

t系、あるいはCoPtO系に、BまたはM₁ (M₁は、Ti、Zr、V、Cr、Nb、Mo、Ta、Wの1種以上)の少なくとも一方を含む磁性薄膜を基板上に形成する際に、基板と磁性薄膜との間に所定の金属からなる下地膜を設けることが提案されている。同公報の実施例では、厚さ1500 Åの金属下地膜を用いている。

【0008】特開平2-74012号公報には、Co、Pt、BおよびOを含む磁性薄膜が記載されている。同公報の実施例では、磁性薄膜をガラス基板上に形成している。

【0009】特開平2-74013号公報には、Co、Pt、M (Mは、Ti、Zr、V、Cr、Nb、Mo、Ta、Wの1種以上) およびOを含む磁性薄膜が記載されている。同公報の実施例では、磁性薄膜をガラス基板上に形成している。

【0010】これら各公報に記載されている磁性薄膜は、室温で基板上に形成した場合でも垂直磁化膜となるものであるが、各公報記載のM-Hカーブなどからわかるように、これらの磁性薄膜はいずれも角形性が悪い。垂直磁気記録媒体に適用する場合には保磁力が重要であるが、光磁気記録膜に適用する場合には、保磁力よりも角形比が重要である。光磁気記録膜の角形比が低いと、高C/Nが得られない。

【0011】J. Appl. Phys., vol. 67, 5175 (1990) (文献2) には、厚さ10nmのPt下地層上に形成した厚さ20nmのCoPtBO膜が、保磁力1 kOe、角形比1.0の垂直磁化膜となること、また、波長780nmにおけるカー回転角が0.2°となることが報告されている。

【0012】しかし、Ptのような金属の下地層を10nm以上もの厚さに設けると、基板側から再生光を入射させる光磁気記録媒体の記録層に適用した場合、再生光が遮られ、再生出力が実質的に得られないという重大な問題が生じる。記録層側から光を入射させる構成とすればこのような問題は生じないが、この構成では媒体の構造が複雑になり、また、通常とは異なる機構の媒体駆動装置が必要となる。すなわち、金属下地膜を設ける必要があると、光磁気記録媒体への適用は現実的ではない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、短波長域においてカー回転角が大きく、かつカーループの角形比が高い記録層を有し、しかも、基板を通して再生光を入射させることが可能であり、また、優れた繰返し書き換え特性を有し、基板に樹脂材料を用いることが可能な光磁気記録媒体を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(8)のいずれかの構成により達成される。

(1) 透明基板上に、誘電体層および記録層をこの順で有し、誘電体層が窒化ケイ素、窒化アルミニウム、酸化

亜鉛、酸化インジウムおよび酸化アルミニウムの少なくとも1種を含み、記録層がCo、Pt、M (Mは、Al、Si、B、Zr、Hf、Ti、Y、ScおよびLaの少なくとも1種) およびOを主成分とし、主成分中の原子比を

式 $(Co_x Pt_y)_m M_n O_b$

で表わしたとき、

$0.15 \leq x \leq 0.80$ 、

$2 \leq a \leq 15$ 、

$5 \leq b \leq 25$

である光磁気記録媒体。

(2) 透明基板上に、誘電体層および記録層をこの順で有し、記録層がCo、Pt、M (Mは、Al、Si、B、Zr、Hf、Ti、Y、ScおよびLaの少なくとも1種) およびOを主成分とし、主成分中の原子比を

式 $(Co_x Pt_y)_m M_n O_b$

で表わしたとき、

$0.15 \leq x \leq 0.80$ 、

$2 \leq a \leq 15$ 、

$5 \leq b \leq 25$

であり、記録層が、粒状の結晶粒子と、各結晶粒子を包囲する結晶粒界とから構成されている光磁気記録媒体。

(3) 記録層の角形比が0.95以上である上記(1)または(2)の光磁気記録媒体。

(4) 再生光の波長が600nm以下である上記(1)～(3)のいずれかの光磁気記録媒体。

(5) 記録層が結晶粒子と結晶粒界とから構成され、記録層中において結晶粒子の占める比率が55体積%以上である上記(1)～(4)のいずれかの光磁気記録媒体。

(6) 記録層が結晶粒子と結晶粒界とから構成され、記録層の結晶粒子の平均粒径が50～200 Åである上記(1)～(5)のいずれかの光磁気記録媒体。

(7) 記録層が結晶粒子と結晶粒界とから構成され、記録層の結晶粒界の主成分がMの酸化物である上記(1)～(6)のいずれかの光磁気記録媒体。

(8) 記録層が結晶粒子と結晶粒界とから構成され、記録層の結晶粒界の平均幅が10～30 Åである上記(1)～(7)のいずれかの光磁気記録媒体。

【0015】

【作用および効果】上記したように、CoPtにB等を添加した合金に、さらに酸素を添加することにより垂直磁化膜となることが知られており、また、金属下地層を設けることにより垂直磁気異方性が向上することが知られている。

【0016】酸素添加により垂直磁化膜となるのは、結晶組織構造が柱状となって、その形状効果により膜面垂直方向に異方性が生じるためと考えられている。上記文献2では、垂直磁化膜の柱状構造が報告されている。垂直磁化膜において、垂直方向の磁化曲線の角形性をよく

するためには、理想的には膜の反磁界係数 $N=1$ の単磁区構造にすればよい。したがって、個々の結晶粒子の磁気的結合を断ち切って、孤立した単磁区粒子のように磁化反転が生じるようにすれば、垂直方向の保磁力は最大となり、磁化曲線の角形性がよくなる。しかし、上記のように結晶粒子を柱状構造に配列させた場合、柱状晶が膜面垂直方向に均一に成長していれば問題ないが、どうしても膜面垂直方向から傾いて斜めに成長する柱状晶ができてしまうため、光磁気記録媒体の記録層のように広い面積を有する場合は均一性に問題が生じ、カーループの角形性の悪い部分ができてしまうという問題がある。

【0017】これに対し本発明では、カー回転角の大きなCOPt合金に酸素との親和性の大きな元素Mを添加して、M酸化物を主成分とする明瞭で幅の広い結晶粒界を形成し、これにより結晶粒を粒界相で包囲された粒状にして孤立化させる。このため、(111)配向を有する面心立方(fcc)構造のCOPt合金磁性微結晶が高密度に分散し、かつ各結晶粒子が単磁区粒子のように振る舞う角形性の極めて良好な記録層が実現する。また、柱状構造の場合のような柱状晶の結晶配向や配列の乱れによって生じる磁気的不均一性が少ないため、広い面積にわたって均一な磁気特性が得られる。

【0018】しかも、この記録層は、短波長域におけるカー回転角が大きい。一般に、添加元素Mや酸素の含有量が多くなると飽和磁化が低くなるため、それに伴ってカー回転角は小さくなる。しかし、本発明では、記録層の組織構造を制御すると共にMや酸素の添加量を所定範囲内とすることにより、600nm以下、特に400~600nmの短波長域におけるカー回転角の減少を極めて小さく抑えることができるという新規な効果が得られる。このため、高密度記録に対応する短波長の再生光を用いた場合でも、上記した高角形比と相まって高C/Nが得られる。

【0019】また、記録層を上記所定の誘電体層上に形成することにより、記録層の結晶粒子の(111)配向性がさらに良好となるため、垂直磁気異方性が大きくなる。上記所定の誘電体層は光を透過するため、基板を通してレーザ光が入射する通常の光磁気記録媒体に適用できる。また、この誘電体層によって、多重反射によるエンハンス効果も得られる。

【0020】また、本発明では、記録層形成に際して基板を加熱する必要がないので、安価で取り扱いの容易な樹脂基板を用いることができる。

【0021】また、この記録層は多層膜ではないので、 10^6 回以上の繰り返し書き換え特性が得られる。

【0022】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0023】本発明の光磁気記録媒体の構成例を図1に示す。この光磁気記録媒体は、透明な基板1上に、第一

誘電体層12、記録層13、第二誘電体層14、反射層15および保護層16をこの順で有する。

【0024】記録層は、Co、Pt、M(Mは、Al、Si、B、Zr、Hf、Ti、Y、ScおよびLaの少なくとも1種)およびOを主成分とする。そして、主成分中の原子比は、

式 $(Co_{1-x}Pt_x)_{100-a}M_aO_b$

で表わされる。上記式において、

$0.15 \leq x \leq 0.80$ 、

$2 \leq a \leq 15$ 、

$5 \leq b \leq 25$

であり、好ましくは

$0.4 \leq x \leq 0.6$ 、

$5 \leq a \leq 10$ 、

$10 \leq b \leq 20$

である。xが小さすぎるとカーループの角形性が悪くなり、大きすぎるとカー回転角が小さくなってしまい、また、高保磁力が得られない。aが小さすぎると、カー回転角が小さくなり、高保磁力も得られない。aが大きすぎると、高保磁力が得られない。bが小さすぎると、高保磁力が得られず、カーループの角形性も悪くなる。bが大きすぎると、短波長域におけるカー回転角が著しく小さくなってしまう。なお、記録層の組成は、EPMAなどにより測定することができる。

【0025】Mは記録層中において選択的に酸化されて酸化物相を形成する。Mとしては、Al、Si、B、Zr、HfおよびTiの少なくとも1種が好ましく、特に、選択的に酸化されやすいAlおよびSiの少なくとも1種が好ましい。

【0026】記録層は、粒状の結晶粒子と、各結晶粒子を包囲する結晶粒界とから構成されていることが好ましい。すなわち、記録層が柱状晶構造ではないことが好ましい。本明細書において粒状の結晶粒子とは、全周にわたって結晶粒界に包囲されているほぼ等方形の結晶粒子を意味する。結晶粒子の長径/短径の平均は、1~2であることが好ましい。

【0027】粒状の結晶粒子は、CoおよびPtを主成分とし、(111)配向のfcc構造をもつ磁性相である。粒状の結晶粒子は、実質的にCoとPtとだけから構成されていてもよく、さらに、MやOが固溶していてもよい。

【0028】粒状の結晶粒子を取り囲む結晶粒界は、MおよびOを主成分とし、Mの酸化物相が主体であるが、他の元素、例えばCoが含まれていてもよく、この場合、Coの酸化物として存在していると考えられる。結晶粒界の酸化物は、通常、最も安定な酸化物、例えば Al_2O_3 や SiO_2 等として存在するが、このような化学量論組成から偏倚していてもよい。なお、結晶粒界の酸化物相は、非晶質状態に近い非常に微細な結晶相として存在するため、通常のX線回折などでは検出が困難で

ある。

【0029】粒状の結晶粒子の平均粒径は、好ましくは50~200 Å、より好ましくは50~150 Åである。平均粒径が小さすぎると、超常磁性的な振る舞いが強くなって保磁力が低くなる。平均粒径が大きすぎると、単磁区粒子のような磁化反転が生じなくなるので、保磁力が低くなり、カーブの角形性も悪くなる。なお、粒状の結晶粒子の平均粒径は、X線回折においてC o P t (111) ピークの半値幅を測定し、シェラーの式から求める。

【0030】結晶粒界の平均幅は、好ましくは10~30 Å、より好ましくは15~25 Åである。平均幅が小さすぎると、粒状の結晶粒子間の磁気的結合を十分に断ち切ることができなくなるため、保磁力が低くなり、カーブの角形性も悪くなる。平均幅が大きすぎる場合、カーブの角形性は良好であるが、磁性相である粒状の結晶粒子の体積比率が低くなってしまいうため、カーン回転角が非常に小さくなってしまいう。なお、結晶粒界の平均幅は、透過型電子顕微鏡を用いて求める。具体的には、隣り合う粒状の結晶粒子間の最短距離を測定し、測定値の平均を求める。平均の算出に用いる測定値の数は、50以上とすることが好ましい。

【0031】記録層において粒状の結晶粒子の占める比率は、好ましくは55体積%以上、より好ましくは65体積%以上である。磁性相である粒状の結晶粒子の比率が低すぎると、カーン回転角が著しく小さくなってしまいう。粒状の結晶粒子の比率は、透過型電子顕微鏡を用いて求める。

【0032】記録層の厚さは、好ましくは10~200 nm、より好ましくは10~50 nmである。記録層が薄すぎると、連続膜とならず島状構造となる傾向が生じるため、カーン回転角が小さくなってしまいう。一方、厚すぎると、カーブの角形比が低下する傾向を示す。

【0033】記録層の特性は、以下のとおりである。角形比として、0.95以上が容易に得られ、1.0とすることもできる。また、保磁力として1.0 kOe以上が容易に得られ、1.5 kOe以上、2 kOeにも及ぶ値とすることもできる。また、波長600 nm以下、特に、400~600 nmの短波長域でのカーン回転角を、通常、0.30°以上とすることが容易であり、0.35°以上、0.5°にも及ぶ値とすることもできる。

【0034】記録層の形成には、蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、CVD法などの各種気相法を用いることが好ましいが、特にスパッタ法を用いることが好ましい。

【0035】スパッタ法を用いる場合、C o、P tおよびM酸化物を含む焼結体からなるターゲットを用いてもよく、C o P t合金ターゲットとM酸化物ターゲットとを用い、同時にスパッタを行なってもよい。また、C o P t M合金ターゲットや、C o P t合金ターゲット+M

ターゲットなどを用い、A r-O₂ 混合ガス雰囲気中で反応性スパッタを行なってもよい。反応性スパッタ法における分圧比O₂ / (A r+O₂) は、0.2~2.5体積%程度とすることが好ましい。スパッタ圧力は、R Fスパッタの場合には、通常、5×10⁻³~5×10⁻² Torr、好ましくは1×10⁻³~5×10⁻² Torrである。スパッタ圧力が高いほうが結晶粒子を小さくできるからである。イオンビームスパッタでは、スパッタ粒子エネルギーが通常のスパッタ法よりも高いため結晶粒子が小さくなりやすいので、スパッタ圧力は1.5×10⁻³~4×10⁻³ Torr程度とすればよい。スパッタ法における他の各種条件は、スパッタ方式の種類に応じて適宜決定すればよい。

【0036】本発明の光磁気記録媒体の基板には、通常の樹脂基板を用いることができ、耐熱性の低い安価なポリカーボネート基板を用いることもできる。記録層形成時に200℃を超える基板温度が必要とされる場合には高価な耐熱性樹脂の基板を使う必要があるが、本発明では記録層形成時に、通常、基板を加熱せず、基板を水冷等により冷却してもよい。本発明において、200℃を超える温度の基板上に記録層を形成した場合には、結晶粒子が成長して保磁力が低くなってしまいう。また、媒体ノイズが高くなるため、C/Nが低くなってしまいう。

【0037】記録光および再生光は基板を通して照射されるため、基板は樹脂やガラスなどの透明材質から構成されるが、本発明では前述したようにポリカーボネート基板を用いることができる。基板の表面には、トラッキング信号検出用グルーブやアドレスなどを示すピットなどがあらかじめ形成されている。

【0038】第一誘電体層および第二誘電体層は、各種酸化物、炭化物、窒化物、硫化物あるいはこれらの混合物(L a S i O Nなど)等からなる誘電体物質から構成され、C/Nの向上および記録層の信頼性向上のために、好ましくは少なくとも一方、より好ましくは両方が設けられるが、本発明では、S i、N、等の窒化ケイ素、A l N等の窒化アルミニウム、Z n O等の酸化亜鉛、I n₂ O₃等の酸化インジウムおよびA l₂ O₃等の酸化アルミニウムの少なくとも1種を含む第一誘電体層を設けることが特に好ましい。なお、これらのうち、酸化亜鉛(Z n O)は六方晶系結晶であり、酸化インジウム(I n₂ O₃)は立方晶系結晶であり、他は非晶質である。このような第一誘電体層上に上記記録層を形成することにより、記録層の(111)配向性がさらに良好となる。すなわち、上記した従来のC o P t B O膜のような金属下地層を設けることなく、垂直磁気異方性の大きな記録層が実現する。このため、基板を通して再生光を入射しても信号を読み出すことができる。しかも、多重反射によるエンハンス効果を利用して見掛けのカーン回転角を大きくすることができるため、大きな再生出力を得ることが可能である。第一誘電体層の厚さは特に限

定されないが、記録層の結晶配向性向上のためには5nm以上とすることが好ましく、エンハンス効果を利用するためには20~200nm程度とすることが好ましい。第一誘電体層の具体的厚さは、媒体を構成する各層の光学定数や厚さなどを考慮して最適なエンハンス効果が得られるように決定すればよい。なお、第二誘電体層の厚さは10~100nm程度であることが好ましい。各誘電体層は、スパッタ法等の気相法により形成されることが好ましい。

【0039】反射層は、C/N向上のために設けられる。反射層を構成する材質は、Au、Ag、Pt、Al、Ti、Cr、Ni、Co等の金属、あるいはこれらを含む合金、あるいはこれらを含む化合物であることが好ましい。反射層は、スパッタ法等の気相法により形成することが好ましい。反射層の厚さは、30~200nm程度とすることが好ましい。

【0040】保護層は、反射層までの積層膜の保護のために設けられる樹脂層である。保護層を構成する樹脂は特に限定されないが、放射線硬化型化合物の硬化物であることが好ましい。放射線硬化型化合物としてはアクリル基を有するものが好ましく、これと光重合増感剤ないし開始剤とを含有する塗膜を、紫外線や電子線により硬化して保護層とすることが好ましい。保護層の厚さは、通常、1~30 μ m、好ましくは2~20 μ mである。

【0041】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0042】<実施例1>多元高周波マグネトロンスパッタ装置を用いて、直径4インチ、厚さ5mmのSi₃N₄焼結ターゲットを下記条件にてスパッタし、水冷したコーニング7059ガラス基板上に厚さ100nmの誘電体層を形成した。

【0043】誘電体層スパッタ条件

到達圧力 : 7×10^{-7} Torr

スパッタガス : Ar-10体積%N₂

スパッタ圧力 : 1×10^{-3} Torr

投入電力 : 2.4W/cm²

成膜速度 : 10nm/min

【0044】その後、連続して、直径4インチ、厚さ3mmのCoPt₈（原子%）合金ターゲット上に5mm角のAlチップを対称性良く配置した複合ターゲットを下記条件にてスパッタし、厚さ30nmの記録層を形成した。スパッタに際しては、Alチップの数を減らすことにより記録層中のAl含有量を制御した。また、スパッタガス中のO₂比率を変えらることにより記録層中の酸素含有量を制御した。なお、基板はこのときも水冷を続けた。

【0045】記録層スパッタ条件

スパッタガス : Ar-O₂ 1体積%O₂ ~ Ar-2.5体積%O₂

スパッタ圧力 : 3×10^{-4} Torr

投入電力 : 4.0W/cm²

成膜速度 : 10nm/min

【0046】このようにして形成した記録層について、以下の測定および評価を行なった。結果を表1に示す。

【0047】記録層組成

EPMAにより測定した。ただし、組成測定用のサンプルは、誘電体層を設けずに上記条件にて厚さ1 μ mの記録層だけを形成したものである。

【0048】垂直方向の保磁力(H_c⊥)、カー回転角(θ_k)、カーループの角形比(θ_{kr}/θ_{ks})

日本分光社製カー効果測定装置を用い、最大磁場5kOe、波長400nmにおけるカーループを測定し、これから求めた。

【0049】結晶粒子の平均粒径(D)

X線回折法を用いてCoPt(111)ピークの半値幅から求めた。

【0050】結晶粒子の体積比率および結晶粒界厚さ透過型電子顕微鏡を用いて求めた。

【0051】

【表1】

10

20

30

表 1 (M=A1、窒化ケイ素誘電体層)

サンプル No.	誘電体 層厚さ (nm)	記録層 厚さ (nm)	記録層組成 (原子比)			Hc ₁ (kOe)	θ_k (deg)	θ_{kr} / θ_{ks}	D (Å)	結晶粒子 比率 (体積%)	結晶粒界 平均幅 (Å)
			(Co _{1-x} Pt _x) _{100-a-b} M _a O _b	x	a b						
101	100	30	0.43	5	23	1.4	0.39	1.0	140	75	25
102	100	30	0.43	8	15	1.4	0.41	1.0	130	80	20
103	100	30	0.43	12	7	1.6	0.38	1.0	70	70	15
104 (比較)	100	30	0.43	18*	7	0.6	0.33	1.0	70	70	15
105 (比較)	100	30	0.43	11	3*	0.3	0.37	0.6	250	95	5
106 (比較)	100	30	0.43	1*	10	0.9	0.28	0.8	250	85	20

*)本発明範囲外

【0052】表1に示されるように、本発明のサンプルNo. 101~103では、Hcが高く、 θ_k が大きく、カーブの角形性も良好である。これに対し、M含有量が本発明範囲を上回るサンプルNo. 104では、カーブの角形性は良好であるが、Hcが低い。サンプルNo. 104の結晶粒界平均幅は15 Åなので、結晶粒子間の磁氣的結合は十分に断ち切られている。しかし、サンプルNo. 104では酸素に対するMの比率が高いため、酸素と結合しなかったM原子が結晶粒子中に多く固溶して結晶粒子の磁気特性が悪くなり、これによりHcが低くなったと考えられる。サンプルNo. 105では酸素が少ないため、結晶粒界平均幅が小さくなって結晶粒子間の磁氣的結合が存在するため、Hcが低くカーブの角形性が悪くなっている。サンプルNo. 106ではMが少ないため、結晶粒界にCoの酸化物も析出して磁性結晶粒子の組成がPtリッチになり、これにより θ_k が小さくなり、Hcも低くなったと考えられる。

【0053】なお、表1に示すサンプルでは、結晶粒子の長径/短径の平均が1~1.5であった。

【0054】日本分光社製カー効果測定装置を用い、最大磁場15 kOeでサンプルNo. 101の波長400~600nmにおける θ_k を測定した。比較のために、純Ar雰囲気中でスパッタして形成した酸素を含まない記録層についても、同様な測定を行なった。酸素を含まない記録層に対するサンプルNo. 101の θ_k の比率を、各波長において求めたところ、下記の結果が得られた。

【0055】

波長 (nm)	θ_k (%)
400	94
450	95
500	90
550	80
600	67

【0056】この結果から、サンプルNo. 101では酸素添加による θ_k の低下が短波長域において極めて小さ

いことがわかり、特に、将来実現するであろう青色レーザの波長帯域である400~500nmでの低下がほとんどみられないことがわかる。なお、純Ar雰囲気中でスパッタして形成した記録層は、垂直磁化膜にはならなかった。

【0057】誘電体層を設けなかった以外はサンプルNo. 102と同様にして形成した記録層サンプルと、サンプルNo. 102とについて、保磁力の比較を行なった。この結果、窒化ケイ素誘電体層上に記録層を形成することにより、Hcおよび角形性が高くなることがわかった。また、両サンプルについてX線回折により結晶性の評価を行なったところ、サンプルNo. 102のほうがCoPt(111)ピークの強度が大きく、結晶性が良好であることがわかった。Hcおよび角形性の向上は、結晶性の向上によると考えられる。なお、誘電体層を、窒化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化インジウムまたは酸化アルミニウムから構成した場合でも、同等の結果が得られた。

【0058】<実施例2>多元高周波マグネトロンスパッタ装置を用いて、直径4インチ、厚さ5mmのAlN焼結ターゲットを下記条件にてスパッタし、水冷したコーニング7059ガラス基板上に厚さ60nmの誘電体層を形成した。

【0059】誘電体層スパッタ条件

到達圧力 : 7×10^{-7} Torr
 スパッタガス : Ar-10体積%N₂
 スパッタ圧力 : 1×10^{-2} Torr
 投入電力 : 2.4W/cm²
 成膜速度 : 15nm/min

【0060】その後、連続して、直径4インチ、厚さ3mmのCoPt合金ターゲット上に5mm角のSiチップを対称性良く配置した複合ターゲットを下記条件にてスパッタし、厚さ30nmの記録層を形成した。CoPt合金ターゲットとしては、Co₈₀Pt₂₀ (原子%)、Co₇₅Pt₂₅ (原子%)、Co₆₀Pt₄₀ (原子%)の3種を用

いた。スパッタに際しては、Siチップの数を変えることにより記録層中のSi含有量を制御した。また、スパッタガス中のO₂比率を変えることにより記録層中の酸素含有量を制御した。なお、基板はこのときも水冷を続けた。

【0061】記録層スパッタ条件

スパッタガス：Ar-O₂ 2体積% O₂ ~ Ar-3.0体積% O₂

*

表 2 (M=Si、窒化アルミニウム誘電体層)

サンプル No.	誘電体 層厚さ (nm)	記録層 厚さ (nm)	記録層組成 (原子比)			Hc _L (kOe)	θ _k (deg)	θ _{kr} /θ _{ks}	D (Å)	結晶粒子 比率 (体積%)	結晶粒界 平均幅 (Å)
			(Co _{1-x} Pt _x) _{100-a-b} M _a O _b	x	a b						
201	60	30		0.49	2 5	1.2	0.40	1.0	200	95	10
202	60	30		0.49	6 10	1.8	0.40	1.0	100	65	25
203	60	30		0.49	8 22	1.8	0.39	1.0	80	60	25
204 (比較)	60	30		0.48	8 30*	0.8	0.20	1.0	40	40	35
205 (比較)	60	30		0.83*	8 7	0.9	0.14	1.0	100	70	20
206 (比較)	60	30		0.09*	7 7	1.0	0.35	0.5	100	70	20

*)本発明範囲外

【0064】表2に示されるように、本発明のサンプルNo. 201~203では、Hcが高く、θ_kが大きく、カーブの角形性も良好である。これに対し、酸素含有量が本発明範囲を上回るサンプルNo. 204では、カーブの角形性は良好であるが、Hcが低くθ_kが小さい。Hcが低いのは結晶粒径が小さいため、θ_kが小さいのは、結晶粒界の平均幅が35 Åと大きく、結晶粒子の比率が40体積%と低いためと考えられる。サンプルNo. 204では、Mに対する酸素の比率が高いので、Mと結合しなかった酸素がCoと結合して結晶粒界に析出し、これにより結晶粒子中のCo濃度が減少したと考えられ、また、酸素が結晶粒子中にも固溶していると考えられる。サンプルNo. 205ではPtが多すぎるため、Hcが低くなりθ_kが小さくなっている。サンプルNo. 206ではPtが少なすぎるため、カーブの角形性が悪くなっている。

【0065】なお、表2に示すサンプルでは、結晶粒子の長径/短径の平均が1~1.5であった。

【0066】<実施例3>トラッキング信号検出用のグループを形成した直径130mmのポリカーボネート基板上に、厚さ60nmの第一誘電体層、厚さ20nmの記録

* スパッタ圧力：3×10⁻² Torr

投入電力 : 4.0W/cm²

成膜速度 : 1.8nm/min

【0062】このようにして形成した記録層について、実施例1と同様な測定および評価を行なった。結果を表2に示す。

【0063】

【表2】

層、厚さ70nmの第二誘電体層および厚さ50nmの反射層をこの順で形成し、光磁気ディスクを得た。記録層は実施例1のサンプルNo. 103と同様にして形成し、第一誘電体層および第二誘電体層は実施例1の誘電体層と同様にして形成し、反射層はA1のスパッタにより形成した。この光磁気ディスクの記録再生特性を、波長488nmのArレーザを用いて調べたところ、0.64μmのビット長で45dBという良好なC/Nが得られた。

【0067】以上の実施例の結果から、本発明の効果が明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】光磁気記録媒体の断面構造を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 12 第一誘電体層
- 13 記録層
- 14 第二誘電体層
- 15 反射層
- 16 保護層

【図1】

